

*А.Г.КИРИЧЕНКО*, асс., ЗГИА, Запорожье

*Ю.П.НАСЕКАН*, канд.техн.наук, доц., зав.сектором, ЗГИА, Запорожье

*Н.Ф.КОЛЕСНИК*, докт.техн.наук, проф., ЗГИА, Запорожье

## **ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА КРАСНОГО ШЛАМА НА КИНЕТИКУ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ**

Исследован процесс науглероживания железа СО-содержащими газами с применением в качестве катализаторобразующих материалов красных шламов. Установлено влияние размера частиц красного шлама на кинетику процесса распада СО.

Ключевые слова: науглероживание, красный шлам, монооксид углерода

Досліджено процес науглецювання заліза СО-вмісними газами феросплавних печей з застосуванням у якості каталізаторутворюючих матеріалів червоних шламів. Встановлено вплив розміру частинок червоного шламу на кінетику процесу розпаду СО.

Ключові слова: науглецювання, червоний шлам, монооксид вуглецю

The process of iron carburization using CO-containing gas as a catalyst red mud is investigated. The effect of particle size on the kinetics of red mud of the decay of the CO.

Key words: carburization, red mud, carbon monoxide

### **Введение**

Проблема утилизации красного шлама (КШ) с каждым годом становится более значимой ввиду постоянного увеличения объема шламовых отложений. В шламонакопителях Николаевского глиноземного завода (ОАО «НГЗ») складировано более 40 млн. т. красного шлама. Шламохранилище уже близко к наполнению и проблема вторичного использования шлама стоит очень остро. На сколько остро стоит проблема утилизации красных шламов можно судить на примере Запорожского алюминиевого комбината (ОАО «ЗАЛК»). Так, количество красного шлама превысило 7 млн. т и шламохранилище этого предприятия заполнено практически целиком.

В рамках данной работы нами предложена принципиально новая технология переработки красных шламов, а именно, КШ глиноземного производства по своим свойствам могут быть использованы для успешного проведения реакции термokatалитического распада монооксида углерода с целью получения металлоуглеродных продуктов различной морфологии с широким спектром применения. В качестве реакционных углеродсодержащих газов предлагается использовать богатые монооксидом углерода отходящие газы ферросплавных печей.

### **Анализ практических данных и достижений**

В работах [1,2] были проведены исследования использования сухого осадка красного шлама и ферросплавных газов для получения сажистого железа и металлоуглеродных композиций.

Сухой осадок красного шлама является мелкодисперсным порошком. Гранулометрический состав и удельная поверхность его зависят от четырех

основных факторов: тонкости помола боксита; химического диспергирования его долей в процессе автоклавного выщелачивания; размера частиц, которые при этом образуются; агрегации частиц шлама в процессе отмывания и сгущение под влиянием коагулянтов и флокулянтов. Фазовый и минеральный состав КШ определяют его гранулометрические характеристики [3].

Боксит, который перерабатывает НГЗ, состоит из гидроксидов алюминия (гипсид, бемит, аморфные гидроксиды алюминия) и железа (гетит, алюмогетит, гематит, дисперсный гематит), второстепенных и аксессуарных минералов (каолинит, кварц, кальцит, сидерит, рутил, анатаз, пирит и др.). Технологическая схема переработки боксита включает измельчение его в шаровых мельницах в присутствии концентрированного щелочного раствора с добавлением гидроксида кальция в виде известкового молока. Полученную пульпу перекачивают на дальнейшую переработку. Выщелачивание алюминия из боксита осуществляется в автоклавах с механическим перемешиванием. Пульпу после сепарации направляют к аппаратам сгущения и промывки, где алюминатный раствор отделяется от шлама. Последний после шестикратного промывания попадает в шламохранилище. В щелочно-алюминатный раствор алюминий попадает в виде раствора алюминатов, но часть металла соединяется с растворенным в щелочах кремнеземом и создает нерастворимый в щелочах гидроалюмосиликат натрия, который переходит в шлам. Минералы титана, железа и циркония химически инертны в этих условиях и, соответственно, также попадают в шлам. Кальцит частично изменяется и переходит в шлам [3].

Железосодержащие минералы боксита представлены магнетитом, гетитом, дисперсным гетитом, гематитом, дисперсным гематитом и алюмоферритами различного состава. Преобладает гетит дисперсногематитовая составляющая. В процессе получения алюминатного раствора оксиды железа попадают в шлам. Подобно ведут себя рутил и анатаз. Галлий и скандий, входящие в состав оксидов алюминия, попадают, в основном, в алюминатный раствор. Золото боксита в процессе переработки попадает в красный шлам, поэтому его содержание в отходах выше по сравнению с бокситом [4]. В зависимости от качества боксита и особенностей его переработки красный шлам содержит (масс.%): 40-55  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 14-18  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5-10  $\text{CaO}$ , 5-10  $\text{SiO}_2$ , 4-6  $\text{TiO}_2$ , 2-4  $\text{Na}_2\text{O}$ . Содержание элементов-примесей следующее (г/т): 5 Cu, 10 Be, 50 B, 4 S, 0,2 Co, 30 Ga, 30 Sc, 20 La, 30 Ce, 20 Mo, 80 Y, 20 Ni [5].

### **Формулировка цели**

Целью настоящего исследования являлось определение гранулометрического состава красного шлама и его влияние на процесс распада монооксида углерода.

### **Методика исследований**

Для рассмотрения этого вопроса использовали сухой осадок красного шлама ОАО «Запорожский алюминиевый комбинат» (ЗАЛК). Красный шлам был отобран в виде суспензии с отношением Ж : Т = 3 : 1 в отделении сгущения. Химический состав КШ следующий (% мас.):  $\text{SiO}_2$  - 7,12;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 49,20;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 16,42;  $\text{TiO}_2$  - 5,60;  $\text{CaO}$  - 9,62;  $\text{Na}_2\text{O}$  - 3,78.

Для определения гранулометрического состава шлам кипятили 1 ч в дистиллированной воде с добавлением антикоагулянта, чтобы добиться полного

разрушения агрегатов. Для анализа использовали промывку дистиллированной водой и лазерное измерение размера частиц, которое выполнялось на одном из самых современных аппаратов - MALVERN MASTERSIZER 2000, с помощью которого можно выполнить анализ начиная от 0,02 до 2000 мкм.

Исходный материал подвергли термической обработке на воздухе в течение 0,5 часа при температуре 600<sup>0</sup>С, после чего произвели гранулометрический анализ.

### Результаты и обсуждение

Данные гранулометрического состава КШ приведены на рис. 1.

Красные шламы НГЗ и ЗАлКа – пылевидные и глинистые частицы, склонные к агрегированию, поэтому реальный дисперсный состав и кажущийся агрегатный состав могут отличаться.

Плотность красного шлама около 3000 кг/м<sup>3</sup>. В практике переработки большинства разновидностей боксита по способу Байера его измельчают до крупности -0,063 мм (60-80% фракций).

Минеральный состав различных гранулометрических фракций шлама отличается.

Крупные фракции дисперсного шлама ЗАлКа (1000-50 мкм) представлены в основном кварцевыми и железосодержащими фазами, причем фракция 100-250 мкм состоит из кварца, гематита, кальцита; во фракции 50-100 мкм преобладают гематит, алюмогетит; во фракции 10-50 мкм присутствуют гематит, алюмогематит, алюмогетит, повышается содержание гидрогранатов.

Мелкие фракции (менее 10 мкм) представлены гидроалюмосиликатами (щелочной и алюминатный содалиты, нозеан или канкринит), гидрогранатами, карбонатами, алюмогетитом, дисперсным гематитом, кремнеземом, рутилом. Для мелких фракций преобладающими в составе являются щелочи при незначительном количестве железосодержащих фаз.

В шламе ЗАлК основу составляет гематит с кристаллами 30-40 мкм. По своей структуре эти фракции можно отнести к мелким пескам или крупным пылям. Частицы такой крупности способны к формированию агрегативных комплексов с размером агрегатов 50-120 мкм.

Особенность распределения частиц по крупности в красном шламе дает возможность разделять шламы на гидроциклонах, обогащая песковую фракцию железом, пылеватую кремнеземом и щелочами.

Из-за непостоянной сырьевой базы имеет место колебание состава шлама.

Проверку влияния гранулометрического состава катализаторобразующего материала (сухой осадок красного шлама) на процесс науглероживания в технологической схеме получения металлоуглеродного материала проводили на опытной установке [6].

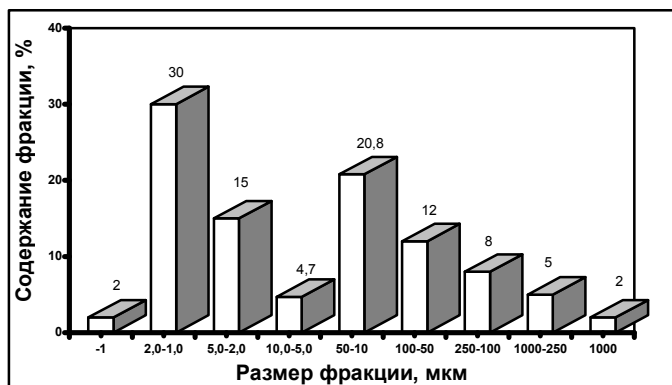


Рис. 1. Гранулометрический состав красного шлама

Для проведения серии экспериментов по науглероживанию готовили реакционный газ, который во всех опытах содержал 99,7% CO и 0,3% N<sub>2</sub>, содержание H<sub>2</sub> не контролировалось. Навеска шлама во всех опытах составляла  $3 \cdot 10^{-4}$  кг.

Для использования красного шлама в качестве сырья проводили гидроциклонную сепарацию суспензии. Затем осуществляли фильтрование отдельных фракций с последующим обезвоживанием на вакуумном фильтре, после чего подвергали сушке на воздухе при температуре 130 °С до остаточного содержания влаги не более 20 %. В дальнейшем материал красных шламов измельчали во вращающейся мельнице с одновременным сбором различных фракций. После измельчения материал рассеивали и анализировали.

Взаимодействие оксидов с СО-содержащими газами протекают через ряд последовательных стадий – сначала восстановление до определенной степени металлизации, затем науглероживание. Рентгеноструктурный и химический анализы конечных продуктов науглероживания свидетельствует о наличии в образцах этой серии аморфного углерода, графита, железа и его карбидов Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>2</sub>C, причем содержание карбидных фаз является преобладающим.

Основным критерием, позволяющим фиксировать скорость процесса науглероживания является количество отложившегося углерода на катализаторе (У, кгС/кгМе). Причем в данном случае нами фиксировалось общее выделение углерода как свободного, так и связанного.

Кинетические закономерности науглероживания различных фракций КШ при нагреве до температуры 560<sup>0</sup>С представлены на рис. 2.

Из рисунка следует, что характер кинетических кривых различных фракций на этапе науглероживания несколько разнится. С повышением крупности скорость и полнота науглероживания растет, что связано в первую очередь с

содержанием железосодержащих компонентов в реагирующих фракциях. Как видно, для каждой из фракций КШ восстановление при нагреве до 560<sup>0</sup>С протекает примерно за 20-30 мин. Затем наблюдается достаточно продолжительный индукционный период (50-60 мин.), который связан с окончанием процесса восстановления, зарождением и разрушением карбидных фаз, формированием активного катализатора и началом интенсивного отложения углерода. Некоторые отличия для различных фракций наблюдаются именно на стадии формирования активного катализатора, что связано, по-видимому, с зональностью восстановительного процесса на крупных частицах и проявлением, так называемого, ситового эффекта на мелких фракциях. По окончании индукционного процесса начинается интенсивное увеличение массы образцов за

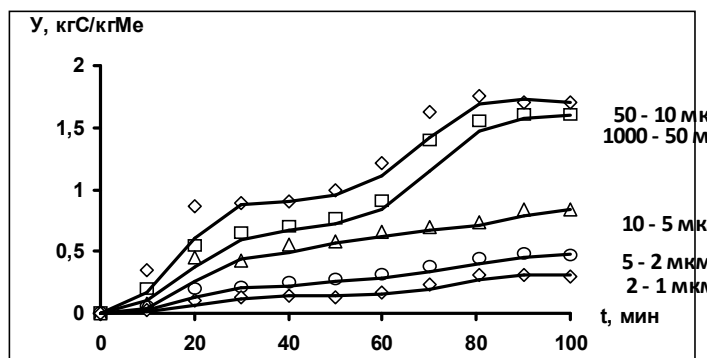


Рис. 2. Кинетика науглероживания различных фракций образцов КШ при 560<sup>0</sup>С газом, содержащим 99,7% СО и 0,3% N<sub>2</sub> (t=170мин., m<sub>кш</sub>=300·10<sup>-6</sup>кг)

счет распада СО и отложения углерода. Выделение свободного углерода начинается после того, как появляется карбидная фаза.

На рис. 3 представлена зависимость количества углерода, отложившегося за 170 мин. опыта при 560<sup>0</sup>С от гранулометрического состава образцов КШ.

Из рис. 3 следует, что оптимальные размеры частиц КШ для получения высоких скоростей науглероживания должны находиться в пределах 10-100 мкм, т.е. именно для той фракции, которая и является основной железосодержащей фракцией КШ.

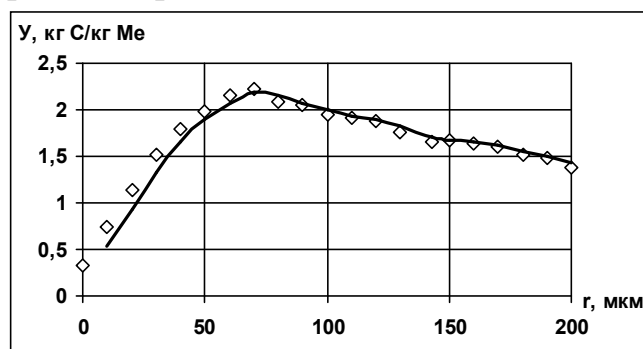


Рис. 3. Влияние размера частиц (r) КШ на количество углерода (У), отложившегося за 170 мин. опыта при 560<sup>0</sup>С

### Выводы:

1. Гранулометрический состав красного шлама 3АлКа имеет два четко выраженных максимума (фракции 10-50 мкм и фракции – менее 2,0 мкм) и характеризуется неравномерным химическим составом, определяемым используемой сырьевой базой.
2. Распределение частиц по крупности определяет фазово-минералогический состав шлама. Крупные фракции (песковая) представлены железосодержащими соединениями, мелкие (пылеватые) – щелочами.
3. Отдельные фракции проявляют индивидуальные особенности в отношении реакции распада СО. Для полноценного её осуществления необходимо проводить предварительную подготовку шлама с обогащением железосодержащих фракций методом гидроциклонирования либо магнитной сепарацией.
4. Оптимальные размеры частиц КШ для получения высоких скоростей науглероживания должны находиться в пределах 10-100 мкм.

**Список литературы:** 1. Колесник Н.Ф. Особенности процесса получения сажистого железа с использованием колошниковых газов металлургических агрегатов [Текст] / Колесник Н.Ф., Приходько Э.В., Ахматов Ю.С., Нестеренко А.М., Пирогова Э.К. // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 1988. – №2. – С. 8-11. 2. Колесник Н.Ф. Получение дисперсных металлоуглеродных композиций с использованием колошниковых газов закрытых ферросплавных печей [Текст] / Колесник Н.Ф., Соркин Л.П., Прилуцкий О.В. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 1990. – № 5. – С. 39-41. 3. Корнеев В.И. Красные шламы – свойства, складирование, применение : [учеб.] / Корнеев В.И., Сусс А.Г., Цеховой А.И. – М.: Металлургия, 1991. – 144 с. 4. Добровольская Т.И. Техногенные минералы в глиноземном производстве [Текст] / Техногенные россыпи. Проблемы. Решения. Труды 1-й Международной научно-практической конференции // Симферополь, 2000. – С. 55–59. 5. Утков В.А. Промышленные способы переработки красных шламов [Текст] / Утков В.А., Мешин В.В., Ланкин В.П., Тесля В.Г. // Состояние, проблемы и направления использования в народном хозяйстве красного шлама // Николаев, 1999. – С. 11. 6. Колесник Н.Ф. Экспериментальное исследование кинетики взаимодействия оксидов группы железа с СО-содержащими газами [Текст] / Колесник Н.Ф., Кудиевский С.С., Прилуцкий О.В., Амосенок И.И. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1989. – № 6. – С. 139-142.

Поступила в редколлегию 27.06.2011